

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int. Cl.<sup>4</sup>  
C22C 38/32  
C22C 38/34  
C23C 4/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 86 1 07901 A

CN 86 1 07901 A

[43] 公开日 1987年5月20日

[21] 申请号 86 1 07901

[22] 申请日 88.11.21

[30] 优先权

[32] 85.11.22 [33] 美国 [31] 801, 035

[71] 申请人 帕金-埃尔默有限公司

地址 美国康尼狄克州06859-0074

[72] 发明人 米切尔·R·多夫曼

苏伯拉马尼·兰盖思瓦米

约瑟夫·D·里登 约翰·H·哈林顿

[74] 专利代理机构 上海专利事务所

代理人 刘庆玖

JP62130261A

[54] 发明名称 含铝、铜和硼的铁合金

[57] 摘要

本发明揭示了一种新颖的铁基合金,其特征在于高的耐磨性和耐腐蚀性。该合金主要包含0-40%铬, 1-40%铝, 1-15%铜, 0.2-5%硼, 以及0.01-2%碳; 余量为附带杂质和至少30%铁, 如果硼大于2%则铝至少为10%。该合金更可取的是以粉末形式用于热喷镀, 所产生的涂层可以有非晶态结构。

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种合金，其特征在于具有高的耐磨性和抗腐蚀性，基本包含（按重量百分比）：

0 至40% 铬，

1 至40% 钼，

1 至15% 铜，

0.2至5% 硼，

0 至5% 硅，

0.01至2% 碳，以及

余量为附带杂质和至少30% 的铁；如果硼大于2%则钼为至少10% 。

2. 根据权利要求1 的合金，其特征在于，基本包含下列成分（重量百分比）：

0 至40% 铬，

1 至30% 钼，

1 至15% 铜，

0.2至2% 硼，

0 至3% 硅，

0.01至2% 碳，以及

余量为附带杂质和至少30% 的铁；硼和碳的总含量为小于约3.0%。

3. 根据权利要求1 的合金，其特征在于基本包含（重量百分比）：

0 至40% 铬，

10 至40% 钼，

1 至15% 铜，

2 至5% 硼，  
0 至5% 硅，  
0.01至2% 碳，以及  
余量为附带杂质和至少30% 铁。

4. 根据权利要求2 的合金，其特征在于基本包含(按重量百分比)

10至30% 铬，  
1至20% 钼，  
2至8% 铜，  
0.5至2% 硼，  
0至1% 硅，  
0.01至1% 碳，以及  
余量为附带杂质和至少50% 铁。

5. 根据权利要求3 的合金，其特征在于基本包含(按重量百分比)

10至30% 铬，  
10至30% 钼，  
1 至5% 铜，  
3 至4% 硼，  
0 至4% 硅，  
0.01 至1% 碳，以及

余量为附带杂质和至少50% 铁。

6. 根据权利要求1 或2 或3 或4 或5 的合金，其特征在于进一步包含一定量的组元(按重量百分比)：

总重量最多达20% 的一种或多种从包含镍、钴和锰的这个组中选出的第一元素；

总重量最多达30%的一种或多种从包含锆、钽、铌、钨、钼、钛、钒和铅的这个组中选出的第二元素；以及

总重量最多达2%的一种或多种从包含磷、锑和砷的这个组中选出的第三元素。

7.根据权利要求6的热喷镀粉末，其特征在于其中附加的元素存在下列重量百分含量；

总重量最多达15%的一种或多种从包含镍、钴和锰的这个组中选出的第一元素；

总重量最多达10%的一种或多种从包含锆、钽、铌、钨、钼、钛、钒和铅的这个组中选出的第二元素；以及

总量最多为1%的一种或多种从包含磷、锑和砷的这个组中选出的第三元素。

8.按权利要求2的合金，其特征在于该合金为热喷镀合金粉末形式。

9.按权利要求3的合金，其特征在于该合金为热喷镀合金粉末形式。

10.按权利要求4的合金，其特征在于该合金为热喷镀合金粉末形式。

11.按权利要求5的合金，其特征在于其为热喷镀合金粉末形式。

12.按权利要求8的合金粉末，其特征在于该合金有晶质结构。

13.按权利要求10的合金粉末，其特征在于该合金有晶质结构。

14.一种热喷镀合金粉末，其特征在于能够产生具有高耐磨性和耐磨蚀性的涂层，基本包含(按重量百分比)：

10至30% 铬，

1 至20% 钼，

2 至8% 铜，

0.5至2% 硼,

0 至1% 硅, 以及

0.01 至1% 碳;

总量最多达15% 的一种或多种从包含镍、钴和锰的这个组中选出的第一元素;

总量最多达10% 的一种或多种从包含锆、钽、铌、钨、钇、钛、钒和铅的组中选出的第二元素;

总量最多达1%的一种或多种从包含磷、锑和砷的这个组中选出的第三元素; 余量为附带杂质和至少30% 铁; 硼和碳的总量为少于约3%, 以及

合金粉末有基本为晶质的结构。

15. 一种热喷镀合金粉末, 其特征在于能够产生具有高的耐磨性和耐腐蚀性的涂层, 主要包含(按重量百分比):

10至30% 铬,

10至30% 钼,

1至5% 铜,

3至4% 硼,

0至4% 硅, 以及

0.01至1% 碳;

总量最多达15% 的一种或多种从包含镍、钴和锰的这个组中选出的第一元素;

总量最多达10% 的一种或多种从包含锆、钽、铌、钨、钛、钇、钒和铅的这个组中选出的第二元素;

总量最多达1%的一种或多种从包含磷、锑和砷的这个组中选出的第三元素; 以及余量附带杂质和至少30% 的铁。

16. 一种热喷镀工艺方法, 其特征在于包括热喷镀权利要求1 或

3 或5 的合金以产生涂层的步骤。

17. 一种热喷镀工艺方法，其特征在于包括热喷镀权利要求9 或11或15的合金粉末以产生涂层的步骤。

18. 一种热喷镀工艺方法，其特征在于包括热喷镀权利要求2 或4 的合金以产生非晶态合金涂层的步骤。

19. 一种热喷镀工艺方法，其特征在于包括热喷镀权利要求8 或10或12或13或14的合金粉末以产生非晶态合金涂层的步骤。

### 含钼、铜和硼的铁合金

本发明是关于一种铁合金的组成，它包含钼、铜和硼，其特征在于改善了抗磨损和抗腐蚀性能，本发明还涉及热喷镀这种合金的方法。

热喷镀，也称火焰喷镀，包括使一种热易熔材料例如金属或陶瓷热软化，并将软化了的颗粒状的材料喷射到欲被涂覆的表面。被加热的材料颗粒撞到激冷它们的表面并结合在该表面上。常规的热喷镀枪用来既加热又推喷这些颗粒。有一种热喷镀枪，供给热喷镀枪的是粉末状热易熔材料。这种粉末一般由小颗粒组成，例如，在美国标准筛孔尺寸100目(149微米)至约2微米之间的小颗粒。

热喷镀枪通常利用燃烧或等离子火焰产生热以熔化粉末颗粒。但熟悉本领域技术的人认识到，还可以利用其它的加热手段，例如电弧、电阻加热器或感应加热器，这些加热器可单独使用或与其它形式的加热器组合使用。粉末型燃烧热喷镀枪中，用来运载和输送粉末的载体气体可以是某种燃烧气，或一种惰性气体例如氮，或仅仅是压缩空气。在等离子喷镀枪中，基本等离子气一般是氮或氩，常常在这种基本气体中加入氢或氦。载体气体一般与基本等离子气体相同，尽管诸如碳氢化合物等其它气体也可以在某些条件下使用。

材料可以以棒状或线状形式被送入加热区域。对于线型热喷镀枪，把要被喷射的棒或线状的材料送入由某种类型的火焰例如燃烧火焰形成的加热区域中，在那里材料被熔化或至少被热软化并且通常是通过鼓风气体使之雾化，然后以细小分散形式被推进到要涂覆的表面。在电弧线型喷涂枪中，二根线在它们端部之间的电弧放电中被熔化，通过压缩气体，通常是压缩空气，使这种熔化了金属雾化并喷射到需要涂覆的工件上。棒或线材可常规地通过拉拔成形，或可通过把粉末

烧结在一起形成，或借助一种有机粘结剂或其它适宜的粘结剂粘结成形，这些粘结剂能在加热区域的热量中分解从而释放出要被喷镀的细小分散的粉末。

有一类称为硬面合金可被用来制造涂层，例如通过热喷镀来形成涂层。这种铁合金包含硼和硅，硼和硅在工艺过程中充当熔剂并在涂层中作为硬化剂。通常，合金涂层用于硬质面层以提供抗磨性，特别是用于要求良好的表面光洁度的地方。

用于表面涂层的铁合金可以包含铬、硼、硅和碳，并可附加包含钼和/或钨。例如美国专利第4,064,608号揭示的铁基硬面合金，其组成范围如下(重量百分比):约0.5至3%的硅，约1至3%硼，0至3%的碳，约5至25%的铬，0至15%的钼，0至15%的钨，其余基本上为铁。该合金被应用在杨琪造纸机的干燥器轧辊，包括在高温潮湿、腐蚀条件中处理纸张。但这种合金在酸腐蚀和摩擦损耗方面不如期望的那么好。

在某些情况下，在含钼合金中加入铜。美国专利第4,536,232揭示了一种铸铁合金为(重量百分比):约1.2至2的碳，1至4的镍，1至4的钼，24至32的铬，最多达1的铜和最多达约1%的一种可包括硼的微量合金元素。

一个类似的铁合金组可以非晶态存在，它们包含例如元素钼和/或钨，硼、硅和/或碳。这种非晶态结构的合金通过从熔体快速冷却(淬冷)制备成，例如，如美国专利第4,116,682所描述的，非晶态的带子可通过在一个激冷的表面上使熔态的合金流骤冷而制得。一种将这种合金加工为直接可用形态的实际方法是通过热喷镀来产生涂层。

上面提到的美国专利第4,116,682描述了一种非晶态金属合金的 $Ma Tb Xc$ 公式，其中M可以是铁、钴、镍和/或铬，T可包括钼和钨，X可包括硼和碳，后面X组的硼等等有最大为10的原子百分数，



换算成非晶态合金中硼为约1.9%的重量百分数，这样的硼含量在特性上比上述通常的硬面合金中的硼含量低。

美国专利第4,473,401号中描述了一种针对疲劳性能的非晶态铁基合金，包含（原子百分比）：25%或低于该值的硅，2.5至25%的硼，规定硅和硼的总量在17.5至35%的范围内，1.5至20%的铬，0.2至10%的磷和/或碳，低于或等于30%的至少一种在一个包括钼和铜的12个元素的组中的元素；其余为铁，最大有效值为Mo 5%和铜25%。在转换了单位之后铜的最大值为约重量的0.8%。这种类型的合金在抗磨和抗酸性腐蚀方面受到限制。

铁基成份的意义在于它们的成本比镍和钴的合金低，但是，对于耐腐蚀、抗摩擦损耗和抗磨耗的综合特性还期望进一步得到改善。

鉴于上述，本发明的一个主要目的是提供一种新颖的铁合金组成，其特征是有综合的抗腐蚀、抗磨损和抗磨耗性能。

本发明的进一步目的是提供一种用于热喷镀工艺的非晶态合金。

本发明的另一个目的是提供生产抗腐蚀和抗磨涂层的改进的热喷镀工艺方法。

上述的和其它目的通过一种概括地有下列组成的合金来达到，按重量百分比：

0 至40% 铬，

1 至40% 钼，

1 至15% 铜，

0.2至5% 硼，

0 至5% 硅，

0.01至2% 碳，以及

余量为附带杂质和至少30% 铁，如果硼为至少2%，钼则为至少10%。

根据本发明，已经发展了一种具有高度的抗磨损和抗腐蚀性的合金材料。本合金特别适用于借助常规热喷镀设备向金属基体上进行热喷镀。

本发明的合金成份大致在下列重量百分含量范围内：

0 至40% 铬，

1 至40% 钼，

1 至15% 铜，

0.2至5% 硼，

0 至5% 硅，

0.01至2% 碳，以及

余量为附带杂质和至少30% 铁；如果硼大于2%则钼为至少10%。

在一种实例中，合金的硼含量比较低并能够成为非晶态，其含量范围如下：

0 至40% 铬，

1 至30% 钼，

1 至15% 铜，

0.2至2% 硼，

0 至3% 硅，

0.01至2% 碳，以及

余量为附带杂质和至少30% 铁；硼和碳的总量低于约3.0%。

该实例的较佳成份为：

20 至30% 铬，

1 至20% 钼，

2 至8% 铜，

0.5至2% 硼，

0 至1% 硅，

0.01至1% 碳，以及

余量为附带杂质和至少50% 铁。

在第2个实例中，包含了更多的硼，同时可能成为非晶态的趋势较小，其成份如下：

0 至40% 铬，

10 至40% 钼，

1 至15% 铜，

2 至5% 硼，

0 至5% 硅，

0.01至2%碳，以及

余量为附带杂质和至少30% 铁，

对于实例2 的优选组成为：

10 至30% 铬，

10 至30% 钼，

1 至5%铜，

3 至4%硼，

0 至4%硅，

0.01至1%碳，以及

余量为附带杂质和至少50% 铁。

如实例2 所表明的，钼含量不象实施例1 那样低，而连带着较高的硼含量。这样，如果硼含量高于约2%，为了尽量增强它们综合的抗磨损和抗磨擦（滑动）磨损性能，钼含量要高于10% 。

可任选的元素为镍、钴和锰，总含量最多达约20%，更佳地为低于15%（以重量百分计），以改善抗腐蚀性和延展性。其它可包含在组成中的可任选的元素为锆、钽、铌、钨、钇、钛、钒和钪，总含量最多达约30%，更佳地为低于10%（重量百分），以形成碳化物并进一步改善抗磨

耗和耐腐蚀性。进一步可任选的元素可以是磷、锆和砷，总量最多达约2%，较佳地为低于1%，以降低熔点。此外，附带杂质应少于约2%，更可取地为0.5%。

具有本发明成分的合金，特别是以涂层形态的，例如通过焊接或热喷镀工艺生产的这种合金，具有意外低的含氧量，甚至是在空气中生产的也是如此。它们具有耐磨耗，耐附着（滑动）磨损和耐腐蚀的综合特性，这对于铁基合金是特别有用的。

本文上面所描述的具有较低硼含量的实例1的合金，如果通过淬冷来产生也很有可能以非晶态存在。这种非晶态进一步提高了上述的有益综合特性。

虽然本发明的组成可能在铸造、烧结或焊接、或作为一种淬冷的粉末或带子等方面相当有用，但特别适合用作为一种由热喷镀生产的涂层。

作为热喷镀材料的组成应呈合金形式（与多种组分的复合物不同），因为从合金可得到所期望的最大的均质性的优点。适合于热喷镀用的合金粉末的颗粒大小和可流动性就是这样的一种形式。这种粉末应该在100目（美国标准筛孔尺寸）（149微米）至约2微米的范围内。例如，一种粗的级别可以是-140+325目（-105+44微米），细的级别可为-325目（-44微米）+15微米。热喷镀材料可单独使用或，例如作为一种粉末与另一种热喷镀粉末，诸如碳化钨，混合使用。

在用于热喷镀时，合金热喷镀材料不需要具有非晶态结构，甚至可以有普通的宏观晶体结构，这是从一般生产过程中的常规冷却速度下得到的。因而，热喷镀粉末可以通过使熔体雾化并在室温下冷却雾滴那样的标准方法制得。然后热喷镀熔化粉末颗粒并在正被涂覆表面上冷却，从而产生了一个可能是基本或完全非晶态的涂层，特别是当组成是落入第1种，即上面描述的低硼的实例时更是如此。利用常规

的制造工艺过程，使热喷镀粉末的生产保持比较简单并且使成本降低。

粉末以常规方式喷镀，利用一种粉末型热喷镀枪，然而也能用塑料或类似的粘结剂将该粉末结合成复合线或棒，例如，用聚乙烯或聚氨酯，它们均在枪的加热区域中分解。合金棒或线材也可用于线型热喷镀工艺。棒或线材应具有常规尺寸并对于火焰喷镀线材要有精确的允许公差，例如，它的尺寸可在6.4 毫米和20号线规内变动。

与已有的涂层相比本发明的合金呈现出在耐磨和抗腐蚀二方面都有明显的改进。这种涂层特别适用于轴承和磨损表面，特别是对存在腐蚀条件的地方，例如，喷镀杨琪造纸机干燥器的辊子；汽车和柴油发动机活塞环；泵部件例如轴、套筒、封口、叶轮、气缸接触面、柱塞；弯可 (Wankel) 发动机部件例如壳体、尾板；以及机械零件例如气缸内衬、活塞、阀杆和水力夯锤等等。

#### 例 1

根据本发明，一种通过氮气使熔体雾化而制备的热喷镀合金粉末具有下列重量百分比成份：

17.6% 铬，

9.8% 镍，

3.4% 钼，

3.2% 铜，

1.8% 硼，

0.05% 碳，

余量为铁和附带杂质。

粉末筛分为约-170+325目 (-105+44微米) 和具有粗晶结构，可由一种等离子枪喷镀，这种等离子枪在美国专利第3,145,287 中描述并由梅特科公司 (Metco Inc.) 销售，型号为7 M B，带有一个6 号粉末排口和G P喷管，使用的参数如下：氩气在6.7 巴压力和72标准

立升/分钟的流量下，氢气在3.3 巴压力和9 立升/分钟流量下，电弧在80伏和500 安培时，用9 立升/分钟流量的氩载体气体以每小时3 公斤的速率供给粉末，喷射距离为15厘米。使用了一对并行和毗连热喷咀的空冷喷嘴。基体是由常规方法喷粒过的冷轧钢。

产生的涂层厚度达1.3 毫米，这些涂层根据 X射线衍射测量为约有60% 的非晶质。气孔率低于约0.5%，而氧含量低于约2%。硬度 Rc32 。

## 例 2

按同样方法制备的第二种热喷镀合金粉末的成份如下：

16.3% 铬，

15.6% 钼，

3.1% 铜，

3.6% 硼，

3.9% 硅，

0.5% 碳，

余量为铁和附带杂质。

粉末的尺寸与例1 的相同并且以基本与例1 相同的方法热喷镀，气孔率低于约1%，氧含量由金相检验不出。硬度 Rc 为45，平均显微硬度 DPH(300) 为700 到800 。

## 例 3

制备与例2 成份相同的粉末，只是尺寸为-325目(44 微米)+15微米。喷镀枪的参数与例1 给出的相同。气孔率低于约1%，氧含量由金相检验不出，硬度 Rc40,显微硬度平均 DPH(300) 为700 到800 。

## 例 4

列在下面表1 中的合金粉末，不属本发明范围，按例1 的参数同样地被制备和喷镀。粉末合金号4、5、6 和7 具有与例1 中给出的

相同尺寸。合金粉末第8号较细，与例3给出的相同。

表 1

合金号	元素重量百分比 (W T%)									
	Fe	Ni	Mn	Cr	B	Si	C	Cu	Mo	V
4	55.0	8.51	7.5	19.0	—	4.0	0.2	2.0	3.5	—
5	83.72	—	0.88	—	0.017	0.60	0.9	2.64	10.6	0.66
6	83.0	—	0.8	—	0.60	—	1.0	—	11.0	0.8
7	69.0	—	—	16.5	4.0	4.0	0.5	3.0	3.0	—
8*	69.0	—	—	16.5	4.0	4.0	0.5	3.0	3.0	—

8\*细粉末

对例中的涂层进行抗腐蚀试验，通过从基体上将涂层剥下让它们在约25℃下暴露在25%的盐酸溶液中三小时。测得的腐蚀速率为每年1毫米。

例中合金的抗磨损性是通过将涂层试样放到一滑动机械中，用150克53至15微米的氧化铝研磨粉在500毫升水中的稀泥浆对铸铁板进行滑动试验。施加3.3公斤/平方厘米的载荷并以122厘米/秒的速度移动表面20分钟。抗磨性表示为一种比率，即，一个同样测试的被作为工业标准的热喷镀熔化涂层AM S4775 A的损耗，对于每个例子的涂层损耗的比率。

例中合金的抗滑动磨损用由伊利诺斯州 Downer Grove 的 Fayville-Levalle 公司提供的 Alpha LFW-1 摩擦和磨损试验机来测定，使用3.5厘米直径的试验环，在每分钟197转下加载45公斤旋转12,000次。给出摩擦系数，并作为一种粘附不粘附的指标，如果存在任何粘附现象的话。

所有例举合金对于上面所指试验的结果示于表 II。

表 II

合金号	对照熔化涂层 AM S4775 A 的抗磨耗(%)	金属- 金属磨 损( LFW) 摩擦系数	酸性腐蚀 10% HCL (毫米/年)	说 明
1*	95( 极好)	.17(好)	63( 好)	氧化物极少
2*	80( 很好)	.18(好)	38( 好)	无氧化物
3*	80( 很好)	.15(很好)	38( 好)	无氧化物
4	39( 差)	.34(差, 粘附的)	127(差)	氧化物高
5	56( 差)	.17(好)	163(差)	氧化物高
6	95( 极好)	.18(好)	216(好)	总体腐蚀差
7	47( 差)	.17(好)	51( 好)	疏松, 易碎
8	80( 很好)	.21(差, 粘附的)	51( 好)	致密, 磨损的

\*1、2 和3 为按照本发明的例子。

当参照具体实例对本发明作了上述详细描述时, 在本发明精神和附加权利要求范围内的各种变动和变换对于熟悉本技术的人来讲将变得很明显。所以本发明仅受到附加的权利要求或它们的等同物的限定。